Chapitre 14

Provenance des substances naturelles organiques : bitume, ambre, exsudats et goudrons végétaux

Martine Regert
Univ. Nice Sophia Antipolis, CNRS, CEPAM, UMR 7264, 06300 Nice, France

14.1 Introduction

A l'exception des polymères de synthèse, les matériaux organiques sont issus du vivant. De ce fait, la détermination de leurs sources d'approvisionnement et donc de leurs réseaux d'acquisition est une opération particulièrement délicate. En effet, leurs processus de formation sont de nature biosynthétique ; ils ne résultent donc pas d'une genèse en contexte sédimentaire qui implique souvent le « marquage » de l'empreinte géologique et donc géographique au niveau de la composition élémentaire ou isotopique, voire de la structure cristalline, comme c'est le cas pour les géomatériaux. Aussi, la possibilité de remonter aux lieux d'approvisionnement en matières organiques n'existe que pour quelques matériaux spécifiques qui ont une histoire ou une distribution géographique bien particulière. Ambre et bitume, substances fossiles qui ont séjourné sur le temps long dans la géosphère possèdent ainsi bien souvent des signatures permettant d'en déterminer l'origine [1-5]. Les résines végétales, quant à elles, lorsqu'elles sont produites par des espèces qui ont des aires de répartition bien circonscrites, dans la zone intertropicale, par exemple, peuvent aussi être de bons indicateurs pour tracer des réseaux d'acquisition [6]. En contexte archéologique, ces vestiges se retrouvent sous des formes très diversifiées. L'ambre et le bitume ont servi à réaliser des objets sculptés ou des éléments de parure. Bitume et résines végétales ont aussi été exploités pour leurs propriétés adhésives que ce soit pour emmancher des outils [7] ou pour réparer des céramiques [8] mais aussi pour décorer ou imperméabiliser des récipients [9-10]. Enfin, ces matériaux sont aussi retrouvés sous forme de fragments ou d'agrégats libres dans le sédiment qui demandent une certaine expertise pour être repérés dès la fouille [11]. La figure 14.1 illustre quelques-unes des décou-

vertes de ces matériaux pour différentes périodes et des contextes chrono-culturels variés.

Ce chapitre s'attellera à définir ces matériaux, tant en ce qui concerne leurs modes de formation que leur composition chimique, à montrer sur quels critères il est possible d'en tracer l'origine géologique ou géographique selon les cas et à détailler les informations qu'ils permettent d'obtenir, parfois pour des périodes remontant à la Préhistoire, le plus souvent à partir de la protohistoire, sur les réseaux d'acquisition et d'échange, voire les routes commerciales au sein desquelles ils étaient insérés.

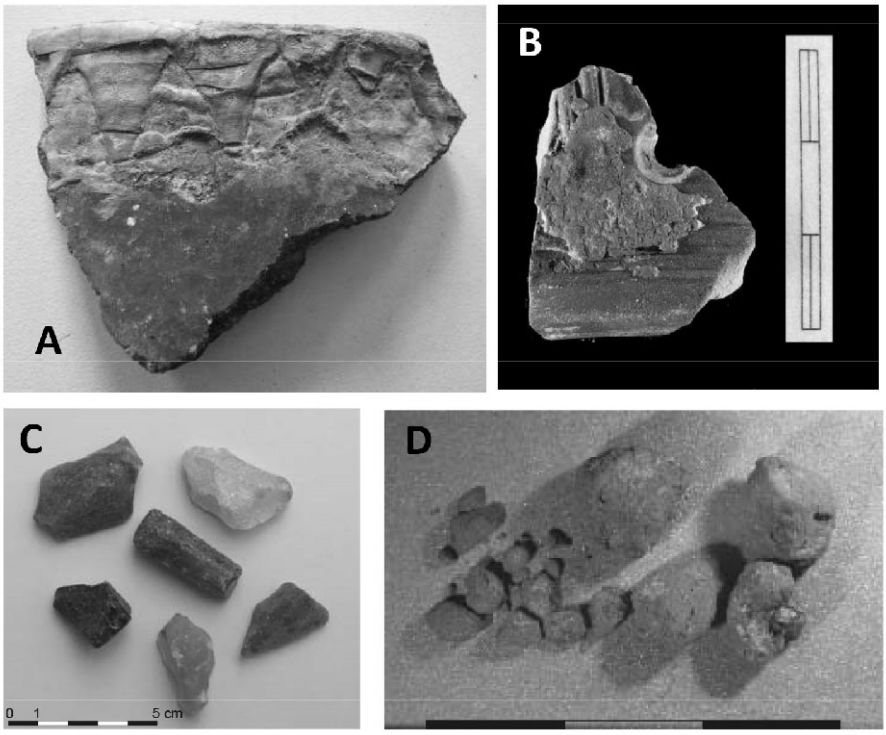


Figure 14.1 – Exemples de résidus organiques conservés en contexte archéologique. (A) décor d'écorce de bouleau fixé au brai de bouleau sur une céramique néolithique ; (B) réparation d'un récipient avec un adhésif ; (C) résines découvertes sur le site médiéval de Sharma (Yémen) ; (D) résidus de brai de bouleau provenant du site néolithique de Giribaldi (Nice, France).

14.2 Le bitume : un matériau exploité dès le Paléolithique moyen

Le bitume, déjà connu des auteurs antiques, est un matériau qui a largement été exploité au Proche et au Moyen-Orient depuis des temps reculés. Les plus anciens indices directs, certes ténus et ponctuels, remontent au Paléolithique moyen en Syrie [12-13] ; son utilisation se généralise au Néolithique au Proche-Orient mais quelques exemples sont aussi connus en Europe [7] et il a fait l'objet de réels circuits commer-

ciaux au Proche-Orient, notamment en Mésopotamie dès la fin de la Préhistoire [4-5]. Ce matériau, complexe à caractériser finement, nécessite une réelle expertise des produits pétroliers pour pouvoir être identifié et la détermination de sa provenance repose sur une connaissance précise des signatures moléculaires, élémentaires et isotopiques des sources de matières premières. Si des ouvrages anciens consacrent des chapitres entiers à ce matériau et ses utilisations au cours du temps, notamment à partir de l'antiquité [14-16], c'est Jacques Connan, qui, à partir des années 1980, a donné ses lettres de noblesse à cette substance en mettant en évidence tout son potentiel informatif en archéologie. Il n'est pas possible de citer ici l'ensemble de ses travaux mais deux ouvrages de référence [4-5], dont l'un très récent, témoignent de la richesse des informations que ce matériau recèle aussi bien d'un point de vue physico-chimique que géologique et culturel.

14.2.1 Qu'est-ce que le bitume ?

Le terme « bitume » est souvent utilisé de façon générique en archéologie pour désigner une matière noire et amorphe. Or, il correspond à une définition bien précise en termes de matériau et de mode de formation. Il n'est pas possible de déterminer ce matériau à partir d'une simple observation visuelle et son identification requiert le recours à des méthodes relevant de la géochimie organique. En l'absence de caractérisation chimique par des méthodes appropriées, il vaut donc mieux éviter de parler de bitume et utiliser des expressions plus générales telles que « matière noire et amorphe » ou « substance de nature organique » afin d'éviter toute confusion avec d'autres matériaux.

Par définition, le bitume est un mélange « d'asphaltes naturels pâteux, produits pétroliers en partie altérés, trouvés en surface » [4]. Majoritairement composés d'hydrocarbures, les bitumes sont des matières fossiles dont la formation résulte de la maturation de la matière organique en contexte sédimentaire pendant de longues périodes, à l'échelle des temps géologiques. Selon les circonstances, ils peuvent provenir de gisements primaires ou secondaires. Leur abondance dans les gisements primaires de surface au Proche-Orient est à mettre en relation avec un contexte géologique tourmenté ; selon le type de gîte dont provient le bitume, il peut se présenter sous forme de veines de matériau solide, extrêmement pur, de sables imprégnés ou de calcaires bitumineux [4,17]. Lorsque le gisement primaire se trouve à proximité d'un cours d'eau, le bitume peut être transporté par les courants naturels et récolté à distance de son lieu de formation [4]. En fonction de son origine géographique et donc de son mode de formation et de maturation, ce matériau présente des caractéristiques et propriétés diversifiées en termes de dureté, viscosité et pureté, qui ont pu orienter les choix des populations qui les ont exploités.

14.2.2 Traçage géographique et géologique du bitume

Comme nous l'avons mentionné ci-dessus, seule une démarche fondée sur la mise en œuvre de méthodes relevant de la géochimie organique est à même de préciser la nature de matériaux noirs, amorphes et organiques découverts en contexte archéologique. L'objectif est tout d'abord de déterminer la classe de matériau dont il s'agit et, dans le cas de bitume, d'en appréhender la provenance. Ces identifications sont fondées sur l'utilisation d'une série de paramètres calculés sur des bitumes archéo-

logiques et naturels, l'étude de la provenance nécessitant de disposer de référentiels fiables pour les régions étudiées [18]. Sont en particulier déterminés les proportions de carbone organique total, l'indice d'hydrogène, les indices asphaltiques, les compositions moléculaires en stéranes et hopanes, voire les compositions isotopiques en carbone [5,19]. D'un point de vue analytique, la pyrolyse Rock-Eval fournit des informations sur la composition élémentaire en C, H et O des échantillons et des analyses en chromatographie en phase gazeuse, le plus souvent couplée avec la spectrométrie de masse, après séparation des différentes fractions (asphaltènes, alcanes, hydrocarbures aromatiques, etc.), permettent de déterminer les assemblages moléculaires conservés, et en particulier les distributions en hopanes et stéranes. Les données sont ensuite traitées statistiquement afin de confronter les résultats obtenus sur les échantillons archéologiques à celles provenant des échantillons de référence dont les sources géologiques et géographiques sont maîtrisées [18]. Des analyses complémentaires peuvent être mises en œuvre lorsque des adjuvants minéraux sont recherchés et des méthodes d'imagerie sont également mises à contribution, en particulier lorsqu'il s'agit d'appréhender la structure interne d'objets manufacturés pour lesquels des prélèvements ne sont pas possibles [5].

14.2.3 Circuits d'approvisionnement en bitume pendant la Préhistoire

La découverte la plus intéressante et la plus impressionnante ces dernières années sur le bitume archéologique concerne le site d'Umm el Tlel fouillé par Eric Boëda et son équipe qui a livré les plus anciens restes de son utilisation au Paléolithique moyen en Syrie. Un premier article paru en 1996 faisait état de deux pièces lithiques (un grattoir et un éclat Levallois) portant des résidus noirs [12]. Les distributions en stéranes, hopanes et en hydrocarbures aromatiques ont clairement mis en évidence la présence de bitume qui a été chauffé avant d'être utilisé dans l'emmanchement des outils lithiques dans des niveaux datant de 40 000 BC. Les empreintes moléculaires alors déterminées n'ont pas permis de remonter à la source de matière première. Ces travaux ont fait remonter de plusieurs dizaines de millénaires l'exploitation du bitume par les populations préhistoriques puisque jusqu'alors son exploitation n'était connue qu'à partir du Néolithique au Proche-Orient. Ce premier travail fournissait néanmoins des données très ponctuelles. Plus récemment, ce sont quelques 300 artefacts lithiques du même site qui ont révélé des traces de résidus organiques à leur surface, les plus anciens étant datés de 71 000-72 000 BP [13], faisant remonter de 30 000 ans les premières utilisations de bitume par les hominidés. Dans la plupart des cas, les résidus ont été repérés à l'échelle microscopique mais ils étaient aussi parfois visibles à l'œil nu ; la quantité de matière conservée permettait alors de procéder à une caractérisation physico-chimique. Tout l'intérêt de ces nouvelles recherches a résidé dans le caractère systématique des observations afin de repérer les traces les plus infimes mais aussi dans l'étude de la répartition des résidus sur les pièces permettant de confirmer leur rôle dans l'emmanchement des outils. Enfin, il a été possible de proposer une hypothèse sur les sources du bitume exploité, qui se situent vraisemblablement à plus de 40 km du site archéologique [13]. Ainsi, l'utilisation de bitume, dès le Paléolithique moyen au Proche-Orient ne constitue pas un cas isolé et ponctuel ; les recherches menées à Umm el Tlel montrent que ce matériau était déjà un élément clé du système technique,

qu'il était systématiquement impliqué dans l'emmanchement des outils et qu'il était recherché à une distance non négligeable du site.

Si la plupart des travaux sur le bitume en contexte archéologique ont pour objet le Proche et le Moyen-Orient, il faut noter que ce matériau a aussi pu être utilisé dans des régions moins riches en sources pétrolifères. Ainsi, les recherches menées sur les adhésifs d'emmanchement d'une des stations lacustres de Chalain (Chalain 3, couche 6) dans le Jura ont révélé une distribution bimodale de n-alcanes pouvant être liée à un matériau bitumineux [7]. Son origine géographique serait à rechercher du côté du lac de Neuchâtel où sont connus des gisements d'asphalte [20] mais des travaux complémentaires seraient nécessaires pour établir la signature moléculaire de ces gîtes de matière première.

Si dès la Préhistoire, le bitume a été recherché, en particulier au Proche et au Moyen-Orient, ce sont alors principalement des sources locales qui ont été exploitées [5]. C'est ensuite en Mésopotamie, à partir du 6ème millénaire avant notre ère, qu'ont pu être mis en évidence les premiers réseaux d'acquisition sur de longues distances. Ces réseaux vont s'organiser, se densifier et se complexifier à partir du 4ème millénaire témoignant du rôle technique et économique important du bitume dans cette région [5].

14.3 Les réseaux d'approvisionnement de l'ambre en Europe et sur le pourtour méditerranéen

Parmi les matériaux organiques qui ont fait l'objet de nombreuses recherches sur leur provenance géographique, l'ambre occupe une place de choix. Matériau précieux par excellence, tout au moins pour certaines sociétés, il est également rare et provient de gisements très localisés. Cette résine fossile a été exploitée par les préhistoriques dès le Paléolithique supérieur en Europe [21-24] et l'ambre balte s'est répandu jusque sur les pourtours méditerranéens pendant la protohistoire [25-26]. C'est pourtant un matériau qui reste difficile à appréhender à plusieurs égards tant en ce qui concerne ses modes de formation, les espèces qui en sont à l'origine [27] et sa composition chimique que sa provenance. Aussi, avant d'aborder les méthodes ouvrant la voie à sa caractérisation et les questions de sa circulation au cours des âges, nous commencerons par définir ce matériau d'un point de vue chimique et naturaliste. Bien que des gisements d'ambre soient répandus dans le monde entier, nous avons circonscrit ce chapitre à l'ambre en contexte européen qui a parfois diffusé jusque sur les pourtours méditerranéens pour lequel de nombreuses publications sont relatives aux questions de provenance.

14.3.1 Qu'est-ce que l'ambre ?

L'ambre est une résine fossile. Les résines sont des exsudats végétaux insolubles dans l'eau produits par plusieurs espèces de végétaux supérieurs appartenant aussi bien à la catégorie des gymnospermes qu'à celle des angiospermes. La plupart des résines sont composées de mélanges moléculaires complexes à base de constituants terpéniques [1]. Il

1. Les terpènes sont des constituants moléculaires dont la formule de base du squelette hydrogénocarboné est $(C_5H_8)_n$. En fonction du nombre d'atomes de carbone du squelette, on parle de monoterpène (C_{10}), sesquiterpène (C_{15}) diterpène (C_{20}) ou triterpène (C_{30}).

s'agit de métabolites secondaires, *i.e.* de composés ne jouant pas un rôle fondamental dans la physiologie des plantes. Certaines de ces résines comprennent des constituants qui ont la propriété de polymériser [2] en raison d'une spécificité de leur structure chimique (présence de doubles liaisons conjuguées sur des chaînes latérales du squelette hydrogéno-carboné), conduisant à la formation de structures moléculaires extrêmement robustes et stables au cours du temps, permettant leur fossilisation en contexte sédimentaire [27-28]. Ce sont essentiellement les résines diterpéniques qui possèdent cette propriété [29].

Le terme d'ambre n'est cependant pas utilisé par tous les auteurs dans le même sens. S'il existe un grand nombre de gisements de résines fossiles à la surface du globe sur les cinq continents [27], la Baltique en concentre des quantités surprenantes qui ont été largement exploitées par l'Homme. Aussi, certains auteurs tendent à restreindre l'utilisation du terme ambre au seul ambre de la Baltique [25]. Étant donné que des ambres non baltes commencent à être suspectés en contexte archéologique [23,30], nous utiliserons une acception large de ce terme que nous définirons ainsi, en nous inspirant de l'article publié en 2005 par Angelini et Bellintani : résine fossile, en grande partie polymérisée, constituée de plusieurs composés moléculaires dont la structure est liée aux espèces émettrices, et dont la composition chimique a été soumise à divers processus d'évolution au cours des étapes de fossilisation [31]. Le terme résinite est également utilisé pour désigner toute matière organique dérivée d'une résine en contexte sédimentaire, par opposition à « résine », terme utilisé en référence aux seules résines modernes [28].

La formation d'un gisement d'ambre nécessite une succession de conditions favorables permettant la sécrétion de résine, sa polymérisation, puis sa fossilisation. Ainsi, un dépôt riche en ambre est la combinaison fortuite de plusieurs facteurs comprenant : des forêts avec des arbres producteurs de quantités notables de résines sur des durées conséquentes ; des résines susceptibles de polymériser ; le dépôt et l'accumulation de ces résines en contexte sédimentaire ; des conditions propices à la fossilisation, en particulier pauvres en oxygène, les processus d'oxydation affectant fortement les résines. Il existe des gisements primaires mais il est des cas où après érosion, le dépôt a été dispersé par divers mécanismes (action d'un fleuve ou d'une rivière notamment) et s'est redéposé ailleurs. On parle alors de gisement en position secondaire. Pour l'ambre de la Baltique par exemple, qui s'échoue notamment au moment des grandes tempêtes du nord sur les plages, aucun gisement primaire n'est connu [25,27].

Bien qu'il soit toujours délicat de dater précisément l'époque de formation des gisements d'ambre dans la géosphère, il a été possible d'établir que les plus anciens dataient de la fin du carbonifère - 310 millions d'années - et les plus récents de la fin du Pléistocène - 40 000 BP - [27], la formation de l'ambre balte datant de l'ère tertiaire (éo-oligocène) [27].

Les espèces à l'origine des résinites ont été discutées dans de nombreux articles (voir [27] pour une vision synthétique) et ce n'est pas le lieu ici de fournir les hypothèses

2. La polymérisation est un processus conduisant à la formation de polymères. Ces derniers sont des macromolécules constituées de molécules plus petites, appelées monomères, reliées entre elles par des liaisons chimiques et formant des motifs plus ou moins complexes (linéaires, bi- ou tridimensionnels). Certains sont issus de la synthèse chimique mais d'autres sont d'origine naturelle (biopolymères).

concernant ce point sur les différents gisements d'ambre connus. Signalons simplement que pour l'ambre de la Baltique, il est établi que sa production est liée à une espèce fossile de conifère disparue qui reste à déterminer [27]. Une étude récente propose une nouvelle hypothèse : l'ambre balte serait issu de conifères de la famille des sciadopityacées ; cette hypothèse implique cependant que l'acide succinique, considéré comme caractéristique de l'ambre balte (cf. infra), ne serait pas un biomarqueur initial de cette résine mais résulterait de processus post-dépositionnels [32].

D'un point de vue chimique, une classification des résinites a été proposée en 1991 par Anderson et collaborateurs en fonction de leurs caractéristiques structurales et de leur composition [28]. Trois classes ont ainsi été distinguées, la majorité des résinites européennes appartenant à la classe I qui se caractérise par des constituants moléculaires de la famille des labdatriènes. L'ambre de la Baltique, quant à lui, se distingue des autres résinites de la classe I par la présence d'un marqueur particulier, l'acide succinique [28], sans que l'on sache s'il s'agit d'un composé métabolisé par la plante ou s'il s'est formé suite à la maturation de la résine lors de son séjour dans la géosphère [32]. Quoi qu'il en soit, ce constituant a donné l'autre nom de l'ambre de la Baltique : la succinite.

14.3.2 Traçage géographique et géologique de l'ambre

D'un point de vue chimique, l'ambre cumule probablement toutes les difficultés imaginables pour sa caractérisation : de nature organique au sens chimique du terme, il est constitué d'un mélange moléculaire complexe et surtout, il présente un taux de polymérisation élevé, qui est à l'origine de sa faible solubilité dans les solvants organiques. Dans le registre archéologique, l'ambre peut-être retrouvé sous forme de petits fragments mais il constitue souvent des éléments de parure ou a été sculpté en figurines ou statuettes ; de ce fait, le caractère précieux des objets qu'il constitue empêche tout prélèvement, ajoutant une difficulté à sa caractérisation.

Le caractère quasiment insoluble de l'ambre explique que ce sont essentiellement des méthodes d'analyse globale des solides tels que la spectroscopie infrarouge [1,2,31,33-34] ou la RMN du solide qui aient été utilisées pour sa caractérisation en contexte archéologique [35] ; plus récemment, la spectroscopie Raman [36] et la pyrolyse couplée à la chromatographie en phase gazeuse et/ou à la spectrométrie de masse ont aussi montré leur efficacité [26,37].

La méthode la plus utilisée reste cependant la spectroscopie infrarouge qui permet notamment de distinguer l'ambre balte des autres sources d'ambre. Le spectre (figure 14.2) est dominé par le signal du copolymère acide communique / communol présentant des *maxima* d'absorption autour de 1710-1740 cm^{-1} (vibration des C=O des esters et des acides carboxyliques), 1600 cm^{-1} pour les groupements hydroxyle non estérifiés, 3040, 1640 et 885 cm^{-1} correspondant au méthylène exocyclique [26]. En outre, l'ambre de la Baltique se distingue systématiquement par un épaulement autour 1250-1260 cm^{-1}, attribué aux esters de l'acide succinique [26], décrit par plusieurs auteurs dès les années 1960 et considéré depuis comme la signature de son origine géographique [33,38,39]. Les analyses en pyrolyse GC-MS permettent de mettre en évidence l'acide succinique ainsi que des marqueurs pyrolytiques de l'acide com-

munique et du communol dans l'ambre de la Baltique [26]. Si ces dernières années, les études d'ambres d'autres provenances que la Baltique se sont multipliées afin de tracer d'autres origines possibles pour des vestiges en ambre découverts en contexte archéologique, force est de constater que c'est bien souvent l'ambre de la Baltique qui est mis en évidence, témoignant de sa large exploitation et de sa diffusion dans toute l'Europe jusque dans la zone méditerranéenne à partir de l'Âge du Bronze [26,31,36].

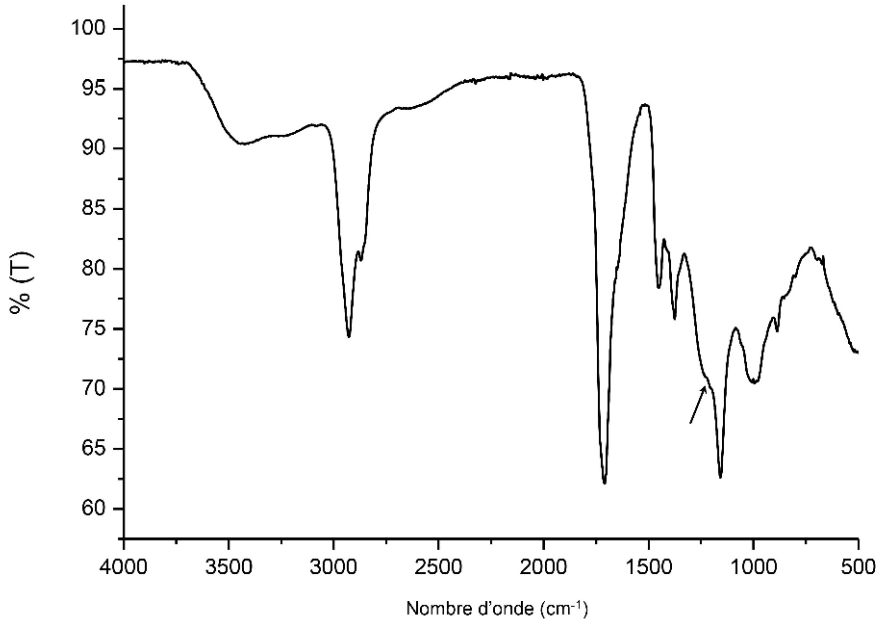


FIGURE 14.2 – Spectre infrarouge d'ambre de la Baltique. La flèche indique l'épaulement caractéristique de l'ambre balte.

14.3.3 De l'ambre retrouvé dès le Paléolithique

Les plus anciens témoins de résine fossile ont été mis au jour sur des sites paléolithiques. Ces découvertes montrent que ces matériaux ont été exploités de longue date. Les exemples restent cependant très rares, à l'exception des sites d'Europe centrale [40] et nous en citerons trois : une tête de cheval sculptée décrite par R. de Saint-Périer en 1935 dans l'Anthropologie [21], quelques fragments d'ambre provenant du site magdalénien de Champréveyres sur les bords du lac de Neuchâtel en Suisse [22] et une figurine en ambre découverte en Allemagne du nord sur un site de la fin du Tardiglaciaire [24]. Dans le premier cas, l'objet provient d'un niveau du magdalénien ancien de la grande salle de la grotte d'Isturitz ; les investigations pour déterminer la matière première et son origine géographique se sont révélées relativement sommaires en raison de l'ancienneté de la découverte. C'est la combinaison de la densité (1,04) et de l'aspect (patines rouge brun et jaune orangé ; présence de nombreuses craquelures sur la pièce) qui ont permis à l'auteur de supposer qu'il s'agissait d'une pièce en ambre. Sa provenance n'a pas été déterminée mais la présence de gisements d'ambre à une soixantaine de kilomètres du site laisse penser à une origine régionale [21]. La station

de Champréveyres a, quant à elle, livré un ensemble de cinq petits fragments et de 10 esquilles d'un matériau dont le cœur translucide apparaît rouge foncé et qui présente de nombreuses micro-fissures ; leur aspect a conduit les archéologues à les attribuer à une résine fossile. Leur analyse en spectroscopie infrarouge a montré que l'un des fragments présentait les caractéristiques spectrales d'ambre de la Baltique. Les autres présentent des caractéristiques communes mais différentes de celles de l'ambre balte, laissant penser à l'exploitation d'une seule source locale [22]. Si l'utilisation d'ambre local n'est pas surprenante, celle d'ambre balte, à une période bien plus froide que l'actuel, reste à discuter notamment en termes d'accès à cette ressource nordique à la fin de la dernière période glaciaire. Citons enfin une dernière découverte publiée dans un article en 2012 faisant état d'une statuette d'élan, d'un pendentif et d'un fragment de perle sur le site Weitsche en Allemagne du nord, daté de 11800-11680 cal BC pour laquelle les matériaux n'ont pas fait l'objet de caractérisation chimique mais qui ont été attribués à de l'ambre sur critères visuels [24].

L'exploitation d'ambre au Paléolithique, et plus généralement pour la préhistoire ([41] pour un exemple néolithique et [24] pour la fin du Paléolithique par exemple), reste très peu documentée et ne permet pas, la plupart du temps, de discuter des réseaux d'approvisionnement faute de caractérisation fine systématique, de référentiels locaux et de réflexion sur l'accessibilité de l'ambre balte. En revanche, l'ambre, et en particulier celui de la Baltique, a été très prisé à partir de l'Âge du Bronze, période qui témoigne de véritables réseaux de diffusion sur de longues distances [1,25].

14.3.4 Un matériau particulièrement recherché à partir de l'Âge du Bronze

Les découvertes de vestiges en ambre sont particulièrement éparses pour le Paléolithique et le Mésolithique, et ce n'est que pendant le Néolithique, à partir de la 2ème moitié du 4ème millénaire avant notre ère que le nombre d'objets et de fragments d'ambre augmente sensiblement sur les sites [25]. Il s'agit alors essentiellement d'objets (boutons, perles, pendeloques, figurines animales) venant de sites d'habitat localisés au nord de l'Europe, notamment au Danemark, dans les pays baltes et le nord de l'Allemagne, *i.e.* à proximité directe des sources d'ambre de la Baltique [25]. C'est de cette période que datent les plus anciens ateliers de travail de l'ambre attestés dans lesquels ont été retrouvés des témoins de débitage, des objets non finis et des pièces produites en grande quantité tels que des boutons et des pendentifs [42]. À la toute fin du Néolithique, on assiste à une augmentation de l'utilisation de l'ambre balte et à sa diffusion au-delà de la zone nordique à laquelle il était cantonné et on le retrouve aussi bien dans les pays du nord qu'en France et en Autriche par exemple, dans le courant culturel du campaniforme mais aussi en relation avec la culture naissante d'Unetice [25] ; c'est une phase de grande exploitation de l'ambre et la diversité des variétés typologiques et technologiques de pièces retrouvées témoigne d'une multitude de petits ateliers liés au traitement de ce matériau [25].

Pour l'ambre, l'entrée dans l'Âge du Bronze est marquée à la fois par une diminution des découvertes et par des changements au niveau de la forme des éléments de parure et de leur distribution [25]. Tout au long de cette période, on assiste à une diminution des variétés de formes mais aussi à une diffusion de plus en plus au sud et vers l'ouest de ces objets. En outre, cette période est marquée par l'absence d'ateliers et par

une concentration des objets en ambre en contexte funéraire alors qu'ils provenaient majoritairement de sites d'habitats pour le Néolithique [25]. Des objets voyagent ainsi de plus en plus loin de leur zone d'acquisition et de fabrication [25] puisque l'on en retrouve en Europe centrale, en France, en Grèce et même jusqu'en Syrie à la fin de l'Âge du Bronze [26].

La figure 14.3 résume l'évolution quantitative des pièces façonnées en ambre balte découvertes en Europe à partir de la fin du Néolithique moyen jusqu'à l'Âge du Bronze d'après les données publiées par du Gardin en 2002 [25].

Ce phénomène de diffusion a amené certains auteurs à parler de véritables routes de l'ambre. Cela étant, une approche quantitative permet de relativiser cette vision et il est maintenant admis que l'ambre balte, dont l'exploitation a tout d'abord été confinée au milieu du Néolithique à l'Europe du nord, a bien été intégré dans des réseaux de diffusion avec des systèmes d'échange et de distribution qui ont évolué au cours du temps, se sont complexifiés et ont permis l'arrivée de quelques objets jusque dans la zone méditerranéenne dès la fin de l'Âge du Bronze [25]. Il faut néanmoins être conscient que ces scénarios reposent essentiellement sur l'étude typologique et technologique des pièces en ambre et qu'il serait nécessaire de caractériser de façon fine ces matériaux afin de vérifier leur provenance, comme cela a déjà été fait pour des séries de Grande Bretagne [1], ou, plus ponctuellement, sur des objets européens ou de Méditerranée orientale [26,31].

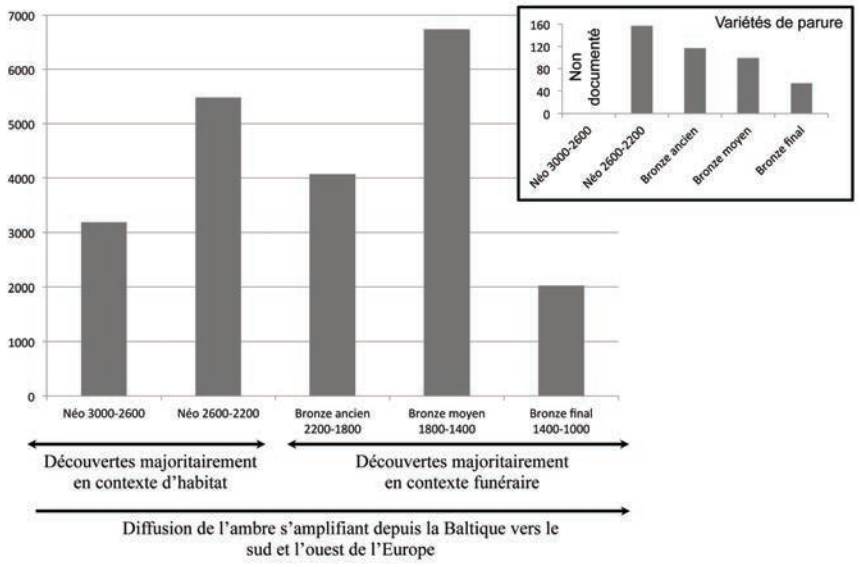


Figure 14.3 – Bilan du nombre d'objets en ambre balte façonnés recensés en Europe et des variétés de parure en fonction des contextes archéologiques et de la distribution géographique des sites. Diagrammes réalisés à partir des données publiées par du Gardin [25].

14.4 Retracer les réseaux d'acquisition des exsudats et goudrons végétaux

L'ambre et le bitume, matériaux fossiles parmi les mieux conservés pour ce qui concerne les substances organiques susceptibles d'être préservées dans le registre archéologique, sont particulièrement propices à la recherche de provenance. Il n'en est pas de même de la plupart des autres substances organiques à l'exception de quelques exsudats et goudrons végétaux tels que le brai de bouleau, le copal ou certaines résines pour lesquelles la connaissance de la distribution naturelle des espèces les produisant ou encore le contexte de découverte (navires de commerce naufragés) sont autant d'indices permettant de discuter de leur origine géographique. Avant d'aborder ce point, il importe de fournir au lecteur quelques notions sur la définition et la composition de tels matériaux.

14.4.1 Nature, origine et composition des exsudats et goudrons végétaux

Les exsudats végétaux sont des substances plus ou moins liquides sécrétées par certaines espèces en réaction à un stress extérieur [27,43]. Qu'il s'agisse d'angiospermes ou de gymnospermes, une partie des végétaux supérieurs émettent ainsi des gommes ou des résines, qui sont des sécrétions se distinguant par leur composition chimique et donc également par leurs propriétés physico-chimiques [3]. Nous ne développeront pas ici plus avant la question des gommes en raison de leur faible conservation en contexte archéologique.

Il est également possible, par traitement thermique de bois, d'écorce ou de résine, d'obtenir des goudrons qui ont été exploités pour leurs multiples propriétés (imperméabilisantes, adhésives, odoriférantes, pharmacologiques, etc.) depuis les temps les plus reculés. Le brai de bouleau, goudron végétal fabriqué par traitement thermique contrôlé d'écorce de bouleau, est le plus ancien de ces matériaux ; son utilisation remonte au Paléolithique moyen [44,45].

En fonction des espèces qui les synthétisent, ces résines comprennent des assemblages moléculaires spécifiques qui permettent de les caractériser. Il est en particulier possible de distinguer les résines diterpéniques de celles à base de triterpènes et au sein de ces deux grands types de substances, des associations de biomarqueurs permettent de distinguer, pour les substances diterpéniques, les résines de pin des résines de cupréssacées (résine sandaraque), araucariacées (kauri ou copal de Manille) ou légumineuses (copal) et, pour les produits triterpéniques, les résines d'anacardiacées (résines de pistachier – mastic), des burséracées (élemi, encens) et des diptérocarpacées (damar). Le tableau 1 détaille une partie des biomarqueurs permettant de discriminer ces différentes résines [29]. Le brai de bouleau, quant à lui, comprend un ensemble de triterpènes de la famille des lupanes provenant de l'écorce de bouleau (lupéol, lupénone, bétuline et acide bétulinique) ainsi que des produits de dégradation thermique de ces biomarqueurs [11,46-48].

3. Gommes et résines sont toutes deux des sécrétions végétales produites par des espèces différentes. Les gommes sont constituées de mélanges saccharoïdes et sont plus ou moins solubles dans l'eau mais insolubles dans les solvants organiques usuels. Les résines, quant à elles, produites en particulier par des conifères, sont essentiellement constituées de composés terpéniques ; elles sont insolubles dans l'eau mais solubles dans l'alcool.

Tableau 14.1 – Quelques biomarqueurs de certains résines et goudrons végétaux.

Origine naturelle	**Principaux biomarqueurs**
Brai de bouleau	Triterpènes : lupéol, lupénone, bétuline, acide bétulinique
Résine de pistachier	Triterpènes : acide isomasticadiénoïque, acide masticadiénoïque, acide moronique, acide oléanoïque
Encens vrai (Burcéracées)	Triterpènes : acides α- et β-boswelliques
Résine de conifère	Diterpènes des familles des isopimaranes, pimaranes et abiétanes
Élémi	Proportions importantes d'alcools pentacycliques, α- et β-amyrine

La caractérisation des échantillons archéologiques repose sur une approche en plusieurs étapes qui comprend des analyses globales (spectroscopies vibrationnelles, spectrométrie de masse) sur de micro-échantillons de matière sans préparation complexe préalable permettant de discriminer les grandes familles de résines entre elles [6,9,49-51] suivies d'analyses séparatives en chromatographie en phase gazeuse, le plus souvent couplée avec la spectrométrie de masse. Il est alors possible, grâce à une démarche fondée sur le concept de biomarqueur [52], d'identifier les biomarqueurs moléculaires initiaux, des marqueurs de transformation anthropique et des marqueurs de dégradation et de contamination [53]. Cette démarche analytique a fait ses preuves pour identifier les adhésifs d'emmanchement, les colles ayant servi à réparer des récipients en céramique, les substances ayant servi à imperméabiliser des poteries, des produits de calfatage des bateaux, les substances utilisées en contexte funéraire pour leurs propriétés odoriférantes, des restes de momification, ou encore des résidus de fabrication ou d'utilisation de résines ou d'adhésifs (figure 14.1).

En termes de provenance, l'intérêt d'identifier finement la nature des résines ou des goudrons végétaux en contexte archéologique, est lié au fait que certaines essences ont des distributions géographiques bien circonscrites (figure 14.4). Ainsi, lorsque ces substances sont retrouvées en dehors de leur aire de répartition naturelle, il est possible d'en inférer des réseaux de distribution sur de plus ou moins longues distances. Bien que peu de recherches aient été développées en ce sens, nous montrerons comment de telles problématiques ont pu être appréhendées pour du brai de bouleau découvert en zone méditerranéenne au Néolithique [54] ainsi que pour l'exploitation de résines spécifiques au Yémen au Moyen Âge [6].

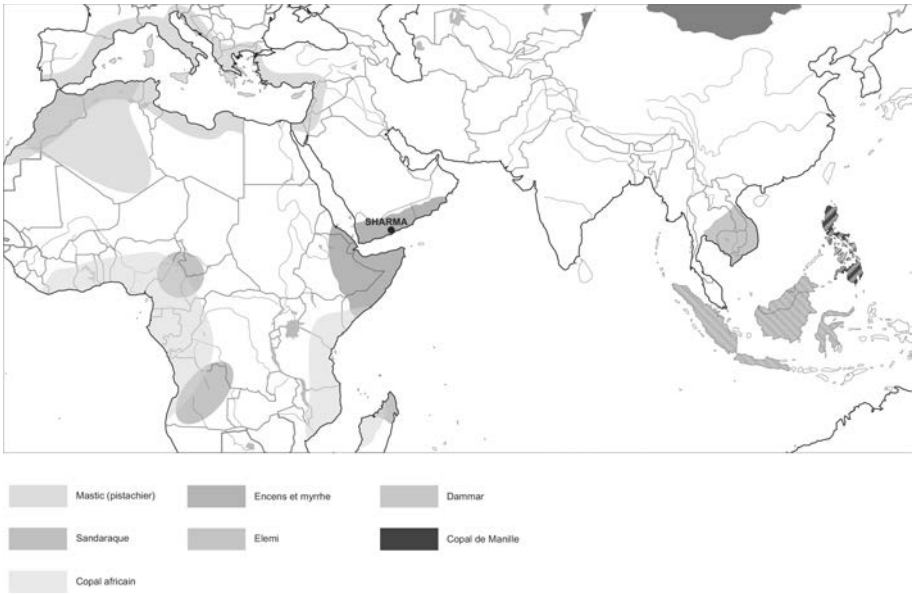


FIGURE 14.4 – Carte de répartition des arbres à résine. D'après [6].

14.4.2 Le brai de bouleau en zone méditerranéenne : un matériau importé ?

Le brai de bouleau est l'adhésif emblématique du Néolithique dans toute l'Europe. Cependant, c'est essentiellement dans les sites lacustres alpins que ce matériau a été mis en évidence pour cette période, même si d'autres régions, avec des contextes de moindre conservation en ont aussi livré, que ce soit dans l'ouest de la France [55], en Allemagne [56], en Belgique [8] ou dans le nord de la Grèce [57]. Dans l'ensemble de ces sites, la question de l'acquisition de la matière première, l'écorce de bouleau, pour la fabrication du brai, ne se pose pas, dans la mesure où il s'agit d'environnements où ce taxon poussait naturellement. En revanche, la découverte de ce matériau à Nice sur le site néolithique de Giribaldi au $4^{\text{ème}}$ millènaire avant notre ère [11,54], pose la question de la zone d'acquisition de la matière première. Il s'agit en effet de l'une des utilisations les plus méridionales pour cette période. Ainsi, même dans les zones où le bouleau n'était pas une essence très répandue, il a été recherché pour l'obtention du brai qui devait donc avoir une certaine importance technique, voire symbolique, pour ces populations. Les charbons de bois étudiés sur le site (étude S. Thiébault) montrent que le bouleau était présent dans la région. La séquence de Nice-L'Étoile a par ailleurs livré à faible distance du site, des charbons de bois de bouleau dans des sédiments contemporains des niveaux d'occupation néolithique de Giribaldi. En revanche, aucun pollen de bouleau n'a été retrouvé. Bien que le bouleau soit une espèce anémophile dont les grains de pollen sont produits en grande quantité et transportés sur des distances conséquentes, le pollen est relativement fragile, ce qui peut expliquer son absence sur le site.

D'après les données palynologiques, le paysage autour du site de Giribaldi serait un paysage ouvert et très anthropisé, certaines espèces telles que l'aulne signant la présence de ripisylves dans les environs. Les données anthracologiques s'accordent avec cette interprétation du paysage. C'est dans ces milieux humides, qui ont pu constituer des zones refuges pour certaines espèces végétales, que le bouleau a pu se développer et a pu être recherché par les populations néolithiques. Par ailleurs, l'étude des géoressources utilisées sur le site mettent également en évidence l'exploitation des milieux subalpins et alpins [58]. On peut donc aussi envisager un approvisionnement en écorce de bouleau en altitude, soit directement, soit au sein de réseaux d'échanges bien établis, ou encore en relation avec les activités pastorales, lors de la conduite des troupeaux dans la montagne. Cette interprétation est conforme à la présence de charbons de bouleau sur le site et peut aussi expliquer l'absence de pollen de ce taxon. Quoi qu'il en soit, il semble bien que l'écorce de bouleau ait été particulièrement recherchée pour la fabrication du brai, alors que la résine des pins, taxons également présents dans la région, aurait également pu être utilisée dans la confection des adhésifs. Cette question de l'exploitation du brai de bouleau dans la région méditerranéenne est en cours d'étude plus approfondie, suite à de nouvelles découvertes pour des périodes post-néolithiques (Âge du Fer en Corse [59], thèse de Maxime Rageot en cours ; antiquité, travaux inédits en cours dans le cadre de l'ANR Exsudarch), dans le cadre d'une approche interdisciplinaire visant à reconstituer, à l'aide de systèmes d'information géographique reposant sur des cartes de répartition de végétation, la distribution naturelle du bouleau à l'Holocène (travaux en cours Auréade Henry dans le cadre de l'ANR Exsudarch).

14.4.3 Encens et copal dans la péninsule arabique au Moyen Âge

La découverte récente de résines sur le site portuaire médiéval de Sharma au Yémen (fouilles A. Rougeulle) a permis d'appréhender les circuits commerciaux de ces matériaux car dans la zone géographique considérée, les répartitions des arbres à résine sont circonscrites à certaines aires bien définies.

À l'heure actuelle, une série de plus de cinquante échantillons a été prise en considération, qu'il s'agisse de fragments de résines conservés dans le sédiment ou d'encroûtements noirs à la surface de tessons de céramique. Après une classification visuelle, nous avons tout d'abord procédé à des analyses préliminaires globales en IRTF (spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier) et spectrométrie de masse après introduction directe [6]. L'avantage de ces méthodes est qu'elles peuvent être mises en œuvre sans aucune préparation des échantillons, sur de très faibles quantités de matière et qu'elles permettent de traiter rapidement un grand nombre d'échantillons. Il a ainsi été possible de distinguer deux gammes de matériaux : des résines diterpéniques polymérisées de type copal dans la grande majorité des cas et des résines triterpéniques pouvant correspondre à de l'encens pour quelques échantillons, plus particulièrement ceux conservés à la surface des tessons en céramique [6].

En raison du caractère fortement polymérisé du copal, des analyses en Py CPG-SM (Pyrolyse Chromatographie en Phase Gazeuse – Spectrométrie de Masse) après dérivation ont été mises en œuvre tandis que les résines triterpéniques ont été analysées plus classiquement en CPG-SM après extraction et triméthylsilylation.

La confrontation des résultats obtenus par cette stratégie multi-analytique à la répartition naturelle des résines au Yémen et en Afrique nous a permis de reconstituer les réseaux d'acquisition de ces substances. Contrairement à ce qui était attendu, il semblerait que l'encens ait été très peu exploité sur place, ou alors se soit très mal conservé, alors qu'un réseau d'approvisionnement en copal venant d'Afrique de l'est ou de Madagascar a pu être mis en évidence, montrant que le Yémen développait des relations intenses avec la côte est-africaine aux environs du 11ème siècle de notre ère [6].

D'un point de vue archéologique, les résultats obtenus ont permis de montrer que les encroûtements amorphes sur les tessons se sont majoritairement révélés être de l'oliban (encens), résine extraite de *Boswellia* yéménites : ces tessons sont donc, pour la plupart, liés à des activités de transformation et de chauffage de résine et non pas à des activités culinaires, comme cela est fréquent. De plus, les résidus d'oliban ont été découverts sur des tessons provenant de récipients d'origines très variées (Afrique, Asie...) ce qui pourrait signifier que les habitants de Sharma ont transformé l'oliban en le chauffant sur des tessons de céramique pris au hasard. Cette activité se déroule sans qu'il soit possible de savoir si elle traduit simplement une utilisation locale de l'oliban ou une perspective d'exportation.

Les fragments d'aspect résineux se sont révélés être du copal africain ou malgache [6] : ces résines importées à Sharma ont été retrouvées brutes, alors que la résine produite sur place (l'oliban) subit une transformation sur place. Il existe donc deux chaînes opératoires distinctes (acquisition et transformation de résines) à Sharma, concernant respectivement le copal et l'oliban.

14.5 Conclusion

Il est évident que les matériaux organiques sont rarement des témoins de choix pour aborder les questions de provenance des archéomatériaux et appréhender les réseaux d'acquisition, de distribution et de diffusion des ressources exploitées par les sociétés du passé. Ce rapide panorama montre cependant que des matériaux fossiles tels que l'ambre et le bitume sont des matériaux permettent d'aborder ces questions car ils possèdent des traceurs, le plus souvent au niveau moléculaire, qui permettent d'en déterminer la provenance. Dans une moindre mesure, les résines végétales peuvent être de bons indicateurs des réseaux d'échange, en particulier à partir de la protohistoire. Tout l'enjeu des recherches à venir, en particulier pour cette dernière catégorie de matériaux, va consister à modéliser les dynamiques de végétation au cours du temps afin de pouvoir confronter les cartes de répartition des résines et des goudrons déterminés sur les sites archéologiques aux distributions naturelles, pour les époques considérées, des végétaux produisant ces matières premières.

Remerciements

Ce chapitre retrace une partie des recherches financées par l'ANR EXSUDARCH que je coordonne, notamment pour tout ce qui concerne les exsudats et les goudrons végétaux. Sans ce programme de recherche financé sur 4 ans entre 2010 et 2014, une partie des données présentées dans cet article n'aurait pas été connue et je remercie

l'ANR de m'avoir accordé sa confiance, ainsi qu'à l'équipe concernée, pour la réalisation des recherches au sein du projet intitulé « EXSUDats et goudrons végétaux en ARCHéologie : chimie, fabrication et utilisations ».

14.6 Bibliographie

[1] C.W. Beck, S. Shennan, Amber in Prehistoric Britain, Oxbow Monograph, 8, 238 pages, 1991.

[2] C. du Gardin, « Provenance des ambres « archéologiques ». Contribution de la spectrométrie infrarouge », Actes du 23ème Congrès de Préhistoire Française, 196-199, 1996.

[3] D.A. Grimaldi, Amber : window to the past, eds. H. N. Abrams, American Museum of Natural History, New York, 216 pages, 1996.

[4] J. Connan, O. Deschenes, Le bitume à Suse : Collection du Musée du Louvre, Réunion des Musées Nationaux, Paris, 444 pages, 1996.

[5] J. Connan, Le bitume dans l'antiquité, Éditions Errance, Arles, 269 pages, 2012.

[6] M. Regert, T. Devièse, A.-S. Le Hô, A. Rougeulle, Reconstructing ancient Yemeni commercial routes during the Middle-Ages using structural characterisation of terpenoid resins. Archaeometry. 50, 668-695, 2008.

[7] M. Regert, J.M. Delacotte, M. Menu, P. Pétrequin, C. Rolando, Identification of neolithic hafting adhesives from two lake dwellings at Chalain (Jura, France). Ancient Biomolecules. 2, 81-96, 1998.

[8] D. Bosquet, N. Dubois, I. Jadin, M. Regert, Identification de brai de bouleau sur quatre vases du site rubané de Fexhe-le-Haut-Clocher « podrî l'Cortri ». Notae Praehistoricae. 21, 119-127, 2001.

[9] M. Regert, S. Vacher, C. Moulherat, O. Decavallas, Study of adhesive production and pottery function during Iron Age at the site of Grand Aunay (Sarthe, France). Archaeometry. 45, 101-120 (2003).

[10] D. Urem-Kotsou, B. Stern, C. Heron, K. Kotsakis, Birch bark tar at Neolithic Makriyalos, Greece. Antiquity. 76, 962-967, 2002.

[11] D. Binder, G. Bourgeois, F. Benoist, C. Vitry, Identification de brai de bouleau (*Betula*) dans le néolithique de Giribaldi (Nice, France) par la spectrométrie de masse. Revue d'Archéométrie. 14, 37-42, 1990.

[12] E. Boëda, J. Connan, D. Dessort, S. Muhesen, N. Mercier, H. Valladas, N. Tisnérat, Bitumen as a hafting material on Middle Palaeolithic artefacts. Nature. 380, 336-338, 1996.

[13] E. Boëda, S. Bonilauri, J. Connan, D. Jarvie, N. Mercier, M. Tobey, H. Valladas, H. Al Sakhek, New evidence for significant use of bitumen in Middle Palaeolithic technical systems at Umm el Tlel (Syria) around 70,000 BP. Paléorient. 34, 67-83, 2008.

[14] A. Lucas, J.R. Harris, Ancient Egyptian materials and industries, histories and mysteries of Man, IVth ed., London, 523 pages, 1989.

[15] R.J. Forbes, Studies in ancient technologies. Bitumen and petroleum in Antiquity, E.J. Brill, Leiden, Netherlands, vol. 1, 118 pages, 1955.

[16] R.J. Forbes, Studies in Ancient Technologies. Bitumen and Petroleum in Antiquity. Second edition, E.J. Brill, Leiden, Netherlands, 123 pages, 1964.

[17] J. Connan, O. Deschenes, Le bitume dans l'antiquité. La Recherche. 229, 152-159 ,1991.

[18] J. Connan, « L'archéologie moléculaire et isotopique : étude géochimique des bitumes, brais et goudrons de bois » dans Géologie de la Préhistoire : Méthodes, Techniques, Applications, eds. J.C. Miskovsky, association pour l'étude de l'environnement géologique de la préhistoire, Maison de la Géologie, Paris. p. 1042-1066, 2002.

[19] J. Connan, Quelques secrets des bitumes archéologiques de Mésopotamie révélés par les analyses de géochimie organique pétrolière. Soc. Nat. Elf Aquitaine (Production). BCREDP 12, 759-787, 1988.

[20] Bougeat (abbé), Quelques remarques sur les gisements d'asphalte de la chaîne du Jura. Mémoires d'Émulation du Jura. 347-356, 1913.

[21] R. Saint-Perier, Sculpture paléolithique en ambre. L'Anthropologie. 45, 357-368, 1935.

[22] C.W. Beck, « Ambre » dans Hauterive-Champréveyres, 10. Un campement magdalénien au bord du lac de Neuchâtel. Cadre chronologique et culturel, mobilier et structures, analyse spatiale (secteur 1), eds. D. Leesch, Archéologie neuchâtéloise, 19, p. 105-107, 1997.

[23] E. Peñalver, E. Álvarez-Fernández, P. Arias, X. Delclòs, R. Ontañòn, Local amber in a Palaeolithic context in Candabrian Spain : the case of La Garma A. Journal of Archaeological Science. 34, 843-849, 2007.

[24] S. Veil, K. Breest, P. Grootes, M.-J. Nadeau, M. Hüls, A 14 000-year-old amber elk and the origins of northern European art. Antiquity. 86, 660-673, 2012.

[25] C. du Gardin, « L'ambre et sa circulation dans l'Europe préhistorique » dans Matériaux, productions, circulations du Néolithique à l'Âge du Bronze. Séminaire du Collège de France, sous la direction de Jean Guilaine, Ed. ERRANCE, Paris. p. 213-235, 2002.

[26] A.J. Mukherjee, E. Rossberger, M. A. James, P. Pfälzner, C.L. Higgitt, R. White, D.A. Peggie, D. Azar, R.P. Evershed, The Qatna lion : scientific confirmation of Baltic amber in late Bronze Age Syria. Antiquity. 82, 49-59, 2008.

[27] J.H. Langenheim, Plant resins. Chemistry, evolution, ecology, ethnobotany, Timber Press, Portland, 586 pages, 2003.

[28] K.B. Anderson, R.E. Winans, Nature and fate of natural resins in the geosphere 1. Evaluation of Pyrolysis-Gas Chromatography / Mass Spectrometry for the analysis of natural resins and resinites. Analytical Chemistry. 63, 2901-2908, 1991.

[29] J.S. Mills, R. White, The organic chemistry of museum objects. 2nd edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 206 pages, 1994.

[30] E.S. Teodor, E.D. Teodor, M. Virgolici, M.M. Manea, G. Truica, S.C. Litescu, Non-destructive analysis of amber artefacts from the prehistoric Cioclovina hoard (Romania). Journal of Archaeological Science. 37, 2386-2396, 2010.

[31] I. Angelini, P. Bellintani, Archaeological ambers from northern Italy : An FTIR-DRIFT study of provenance by comparison with the geological amber database. Archaeometry. 47, 441-54, 2005.

[32] A.P. Wolfe, R. Tappert, K. Muehlenbachs, M. Bourdeau, R.C. McKellar, J.F. Basinger, A. Garrett, A new proposal concerning the botanical origin of Baltic amber. Proceedings of the Royal Society B-Biological Sciences. 276, 3403-3412, 2009.

[33] C.W. Beck, E. Wilbur, S. Meret, D. Kossove, K. Kermani, The infrared spectra of amber and the identification of baltic amber. Archaeometry. 8, 96-109, 1965.

[34] Y. Shashoua, M.B.L.D. Berthelsen, O.F. Nielsen, Raman and ATR-FTIR spectroscopies applied to the conservation of archaeological Baltic amber. Journal of Raman Spectroscopy. 37, 1221-1227, 2006.

[35] J.B. Lambert, S. Frye, T.A. Lee, C.J. Welch, G.O. Poinar, Analysis of Mexican amber by C13 NMR spectroscopy. Journal of the American Chemical Society. 381-388, 1989.

[36] B.I. Lydzba-Kopczynska, B. Gediga, J. Chojcan, M. Sachanbinski, Provenance investigations of amber jewelry excavated in Lower Silesia (Poland) and dated back to Early Iron Age. Journal of Raman Spectroscopy. 43, 1839-1844, 2012.

[37] G.O. Poinar, J. Haverkamp, Pyrolysis mass spectrometry in the identification of amber samples. Journal of Baltic studies. 16, 210-222, 1985.

[38] C.W. Beck, E. Wilbur, S. Meret, Inra-red spectra and the origin of amber. Nature. 201, 256-257, 1964.

[39] J.H. Langenheim, C.W. Beck, Infrared spectra determining botanical sources of amber. Science. 149, 52-55, 1965.

[40] O. Soffer, The Upper Palaeolithic of the Central Russian plain, Academic Press, Orlando, Florida, 539 pages, 1985.

[41] G. Woltermann, K. Schierhold, Recent methods of analysis on amber beads. Two newly discovered finds from the Late Neolithic gallery grave II at Erwitte-Schmerlecke (Kr. Soest). Archaologisches Korrespondenzblatt. 41, 345-358, 2011.

[42] R. Rimantiene, The Neolithic of the Eastern Baltic. Journal of World Prehistory. 6, 97-143, 1992.

[43] H.J. Cordemoy, Les plantes à gommes et à résines. O. Doin et Fils Éditeurs, Paris, 412 pages, 1911.

[44] J.M. Grünberg, Middle Palaeolithic birch-bark pitch. Antiquity. 76, 15-16, 2002.

[45] P.P.A. Mazza, F. Martini, B. Sala, M. Magi, M.P. Colombini, G. Giachi, F. Landucci, C. Lemorini, F. Modugno, E. Ribechini, A new Palaeolithic discovery : tar-hafted stone tools in a European Mid-Pleistocene bone-bearing bed. Journal of Archaeological Science. 33, 1310-1318, 2006.

[46] E.W.H. Hayek, P. Krenmayr, H. Lohninger, U. Jordi, W. Moche, F. Sauter, Identification of Archaeological and Recent Wood Tar Pitches Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry and Pattern Recognition. Analytical Chemistry. 62, 2038-2043, 1990.

[47] E.W.H. Hayek, P. Krenmayr, H. Lohninger, U. Jordi, F. Sauter, W. Moche, GC/MS and chemometrics in archaeometry. Investigation of glue on copper-age arrowheads. Fresenius Journal of Analytical Chemistry. 340, 153-156, 1991.

[48] E.M. Aveling, C. Heron, 1998, Identification of birch bark tar at the Mesolithic site of Star Carr. Ancient Biomolecules. 2, 69-80, 1998.

[49] M. Regert, C. Rolando, Identification of Archaeological adhesives using Direct Inlet Electron Ionization Mass Spectrometry. Analytical Chemistry. 74, 965-975, 2002.

[50] E. Ribechini, « Direct mass spectrometric techniques : versatile tools to characterise resinous materials » dans Organic Mass Spectrometry in Art and Archaeology, eds. M.-P. Colombini, F. Modugno, Wiley, p. 77-95, 2009.

[51] C. Daher, L. Bellot-Gurlet, A.-S. Le Hô, C. Paris, M. Regert, Identification of natural organic substances of Cultural Heritage interest through multivariate analyses of FT-Raman and infrared signatures. Talanta. 115, 540-547, 2013.

[52] R.P. Evershed, Organic residue analysis in archaeology : the archaeological biomarker revolution. Archaeometry. 50, 895-924, 2008.

[53] M. Regert, Analytical strategies for discriminating archaeological fatty substances from animal origin. Mass Spectrometry Reviews. 30, 177-220, 2011.

[54] M. Regert, N. Garnier, D. Binder, P. Pétrequin, « Les adhésifs néolithiques : quels matériaux utilisés, quelles techniques de production dans quel contexte social ? » dans Actes des XX$^{\text{èmes}}$ Rencontres Internationales d'Archéologie et d'Histoire d'Antibes « Arts du feu et productions artisanales », oct. 1999, p. 586-604, 2000.

[55] A. Lucquin, R.J. March, S. Cassen, Analysis of adhering organic residues of two « coupes-à-socles » from the neolithic funerary site « La Hougue Bie » dans Jersey : evidences of birch bark tar utilisation. Journal of Archaeological Science. 34, 704-710, 2007.

[56] K. Evans, C. Heron, Glue, Disinfectant and chewing gum : natural products chemistry in Archaeology, Chemistry and Industry. June 21, 446-449, 1993.

[57] D. Urem-Kotsou, B. Stern, C. Heron, K. Kotsakis, Birch bark tar at Neolithic Makriyalos, Greece. Antiquity. 76, 962-967, 2002.

[58] D. Binder, « La Villa Giribaldi à Nice : recherches sur un établissement du Néolithique moyen » dans La vie préhistorique. Actes du 23$^{\text{ème}}$ congrès de préhistoire française, Paris, Éditions Faton, p. 354-357, 1996.

[59] K. Pêche-Quilichini, V. Py, M. Regert, « Exploitation des matières premières végétales en contexte insulaire montagnard : l'exemple de l'habitat du premier Âge du Fer de Cuciurpula (Serra-di-Scopamène et Sorbollano, Corse-du-sud) » dans Des Hommes et des plantes. Exploitation du milieu et gestion des ressources végétales de la préhistoire à nos jours. XXXe rencontres internationales d'archéologie et d'histoire d'Antibes, sous la direction de C. Delhon, I. Théry-Parisot, S. Thiébault, Édition APDCA, Antibes, 2010.